

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] One sort or two sorts or more which were chosen from the group (the 1st group) which consists of molybdenum, a tungsten, and a tantalum, One sort or two sorts or more which were chosen from the group (the 2nd group) which consists of aluminum and rare earth elements, And one sort or two sorts or more (however, in choosing only the hydride and/or oxide of titanium or a zirconium) which were chosen from the group (the 3rd group) which consists of titanium, a zirconium, and a hafnium It has the constituted conductive metallized layer on a part of front face [ at least ] of an alumimium nitride sintered compact base material. what exceeds 1/10 of the total amount of said 1st group by the weight ratio -- carrying out -- And the alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer characterized by said conductive metallized layer and said alumimium nitride sintered compact base material being sintered by coincidence.

[Claim 2] Being chosen out of said 1st group is an alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer according to claim 1 which is a simple substance.

[Claim 3] Being chosen out of said 2nd group is an alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer according to claim 1 which are a nitride and/or an oxide.

[Claim 4] Being chosen out of said 3rd group is an alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer according to claim 1 which are a nitride and/or an oxide.

[Claim 5] Being chosen out of said 3rd group is an alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer according to claim 1 or 4 which is titanium or a zirconium.

[Claim 6] being chosen out of said 3rd group -- TiN or TiO<sub>2</sub> it is -- alumimium nitride sintered compact which has a conductive metallized layer according to claim 1, 4, or 5.

[Claim 7] Said 1st group is an alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer according to claim 1 or 2 which is said 50 - 95% of the weight of conductive metallized layer.

[Claim 8] The alumimium nitride sintered compact which has claim 1 whose alumimium nitride sintered compact which has said conductive metallized layer is a substrate for semi-conductors thru/or a conductive metallized layer given in seven.

[Claim 9] One sort or two sorts or more which were chosen from the simple substances

chosen from the group (the 1st group) which becomes an alumimium nitride sintering precursor from molybdenum, a tungsten, and a tantalum, or those compounds, One sort or two sorts or more which were chosen from the simple substances chosen from the group (the 2nd group) which consists of aluminum and rare earth elements, or those compounds, One sort or two sorts or more (however, in choosing only the hydride and/or oxide of titanium or a zirconium) which were chosen from the simple substances chosen from the group (the 3rd group) which consists of titanium, a zirconium, and a hafnium, or those compounds what exceeds 1/10 of the total amount of said 1st group by the weight ratio -- carrying out -- the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer characterized by applying the paste to include and subsequently to coincidence sintering the whole.

[Claim 10] Being chosen out of said 1st group is the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer according to claim 9 which is a simple substance.

[Claim 11] Being chosen out of said 2nd group is the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer according to claim 9 which is a nitride or an oxide.

[Claim 12] Being chosen out of said 3rd group is the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer according to claim 9 which is a nitride or an oxide.

[Claim 13] Being chosen out of said 3rd group is the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer according to claim 9 or 12 which is titanium or a zirconium.

[Claim 14] being chosen out of said 3rd group -- TiN or TiO<sub>2</sub> it is -- the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having a conductive metallized layer according to claim 9, 12, or 13.

[Claim 15] Said 1st group is the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer according to claim 9 or 10 which is said 50 - 95% of the weight of whole paste.

[Claim 16] The manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having claim 9 whose alumimium nitride sintered compact which has said conductive metallized layer is a substrate for semi-conductors thru/or a conductive metallized layer given in 15.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach which forms the alumimium nitride sintered compact which has a conductive metallized layer with high bonding strength with an alumimium nitride sintered compact base material in more detail, and this metallized layer at the same time it sinters an alumimium nitride sintering precursor about the alumimium nitride sintered compact which has a conductive metallized layer, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an alumimium nitride sintered compact has good thermal conductivity, and it excels in heat dissipation nature and it has electric insulation, attention is attracted as a substrate ingredient for semi-conductors.

[0003] This alumimium nitride sintered compact is manufactured in general as follows. To alumimium nitride powder, namely, yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Samaria (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Carry out specified quantity combination of sintering acid like calcia (CaO), add an acrylic resin binder etc. if needed further, and the whole is fully mixed. After carrying out pressurization molding of the obtained mixture, for example and considering as the alumimium nitride sintering precursor (generation form) of a predetermined configuration, this is sintered at predetermined temperature for example, in nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0004] By the way, in using an alumimium nitride sintered compact as a substrate for semi-conductors, it is necessary to form a conductive thin layer in the front face of this alumimium nitride sintered compact. the former and this thin layer -- the front face of an alumimium nitride sintered compact -- DBC -- it was the metallized layer of the copper (Cu) formed with the application of law (DirectBond Copper law) or a thick-film method, gold (Au), and silver-palladium (Ag-Pd).

[0005] However, there are the following problems in this conventional substrate.

[0006] the bonding strength of the above-mentioned metallized layer and alumimium nitride sintered compact front face which were formed is alike occasionally, and makes it low, an exfoliation phenomenon occurs, I hear that the 1st [ the ] has the low dependability of a substrate, and it is among both.

[0007] The 2nd problem is a problem which occurs in case a predetermined semiconductor device or a predetermined wire is soldered to the formed metallized layer or elevated-temperature soldering is carried out to it. That is, in soldering, it is carried out at the

temperature of nearly about 800 degrees C into hydrogen-nitrogen mixed gas, for example, but since the temperature at the time of the above-mentioned metallized layer printing processing is usually about 600-1000-degree C low temperature, at the time of this soldering, I hear that the bonding strength of a metallized layer and an alumimium nitride sintered compact front face falls remarkably, and soldering becomes impossible as a matter of fact, and there is. Moreover, also in elevated-temperature soldering, the same problem occurs.

[0008] The 3rd problem is a problem based on the difference in the coefficient of thermal expansion of an alumimium nitride sintered compact and a metallized layer. That is, although the case of soldering and elevated-temperature soldering is also so, the substrate on which a semiconductor device like a silicon wafer was made to mount experiences the heat cycle of severe heating-cooling at the time of the use. Consequently, in each plane of composition of an alumimium nitride sintered compact-metallized layer-soldering layer (or solder layer)-semiconductor device, the operation which the thermal stress based on the difference in the coefficient of thermal expansion of each class occurs [ operation ], and makes each exfoliate arises.

[0009] Since in the case of the above-mentioned metallized layer it is the value of the 1/2nd place from a value with it and the difference with alumimium nitride is larger than the coefficient of thermal expansion of an alumimium nitride sintered compact (coefficient of thermal expansion about  $4.6 \times 10^{-6}$ /degree C), it is easy to generate a minute crack in the interface of a metallized layer or a soldering layer (or soldering layer), and alumimium nitride at the time of a heat cycle. [ the about 2 to 4 times larger and value, and ] [ equivalent to a soldering layer (or solder layer) ] Consequently, this minute crack progresses gradually as a heat cycle is weighted, and exfoliation of the semiconductor device finally mounted may be caused.

[0010] Such a problem reduces the dependability of the equipment which mounted the substrate on which the semiconductor device was made to mount, and is very inconvenient.

[0011] The 4th problem has the small bonding strength under the elevated temperature of the above-mentioned metallized layer and an alumimium nitride sintered compact, and I hear that it is low like the case where it is the 2nd, and there is. [ of the dependability at the time of elevated-temperature use ]

[0012] When the manufacture process is reverse-\*\*(ed) from the completed substrate, I hear that the 5th problem is uneconomical in respect of heat energy use, and there is. That is, in order to obtain a completion substrate, an alumimium nitride sintering precursor is sintered, and on it, for metallized layer formation of this sintered thing, I hear that it calcinates again and it is.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves a technical problem which was described above, the bonding strength of a metallized layer and an alumimium nitride sintered compact front face is high, and an exfoliation phenomenon does not generate it. Moreover, it aims at offer of the alumimium nitride sintered compact which un-arranging does not occur in case soldering and soldering are performed, and has a reliable conductive metallized layer strong also against a heat cycle. And an alumimium nitride sintered

compact and coefficient of thermal expansion resemble the front face at the same time it sinters an alumimium nitride sintering precursor, it is high and thermal resistance is also aimed at offer of the manufacture approach that moreover bonding strength forms a conductive high metallized layer.

[0014]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, this invention persons found out that this purpose could be attained, when forming the metallized layer of the component chosen from three groups mentioned later, and completed the alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer of this invention.

[0015] Namely, the alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer of this invention One sort or two sorts or more which were chosen from the group (the 1st group) which consists of molybdenum, a tungsten, and a tantalum, One sort or two sorts or more which were chosen from the group (the 2nd group) which consists of aluminum and rare earth elements, And one sort or two sorts or more (however, in choosing only the hydride or oxide of titanium and/or a zirconium) which were chosen from the group (the 3rd group) which consists of titanium, a zirconium, and a hafnium It has the constituted conductive metallized layer on a part of front face [ at least ] of an alumimium nitride sintered compact base material. what exceeds 1/10 of the total amount of said 1st group by the weight ratio -- carrying out -- And it is characterized by said conductive metallized layer and said alumimium nitride sintered compact base material being sintered by coincidence.

[0016] The molybdenum (Mo), tungsten (W), and tantalum (Ta) which are the 1st group here are a metal which all has high-melting, and are a component which is excellent in thermal resistance, and has the coefficient of thermal expansion of an alumimium nitride sintered compact base material, and the coefficient of thermal expansion approximated mostly, and \*\* to improvement in the thermal resistance of a metallized layer, and a heat-resistant cycle property.

[0017] In addition, as the 1st group, Mo and W are desirable, and especially a simple substance is desirable.

[0018] moreover, the aluminum (aluminum) which is the 2nd group and rare earth elements (a scandium (Sc) --) An yttrium (Y), a lanthanum (La), a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), a promethium (Pm), samarium (Sm), a europium (Eu), A gadolinium (Gd), a terbium (Tb), a dysprosium (Dy), A holmium (Ho), an erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), and a lutetium (Lu) are components in which wettability with an alumimium nitride base material is good, protects the reaction of a metallized layer and an interlayer, and forms a firm metallized layer. Desirable things are aluminum, Y, Ce, Pr, Nd, Dy, Sm, etc. among the elements belonging to this 2nd group, and especially desirable things are aluminum, Y, Dy, Sm, etc.

[0019] In addition, a nitride and especially an oxide are desirable also among each element of the 2nd group.

[0020] Moreover, in a metallized layer formation process, i.e., a heating process, since the titanium (Ti), zirconium (Zr), and hafnium (Hf) which are the 3rd group are excellent in wettability with an alumimium nitride base material, they are a component which \*\* to

improvement in the adhesion of a conductive metallized layer and an alumimium nitride sintered compact base material. In addition, especially desirable things are Ti, Zr, etc. among the elements belonging to this 3rd group. In using only these hydrides and/or nitrides, it uses the amount which exceeds 1/10 of the total amount of the 1st group by the weight ratio.

[0021] In addition, it is TiN which are the nitride of Ti, and an oxide also in it although Ti, Zr, etc. are desirable as the 3rd group, and TiO<sub>2</sub>. It is especially desirable.

[0022] One sort chosen from the group which consists of the molybdenum, tungsten, and tantalum which are the 1st group as a conductive metallized layer, or two sorts or more are suitable in respect of the thermal resistance described above as it is 50 - 95% of the weight of the conductive whole metallized layer, and a heat-resistant cycle property.

[0023] Moreover, especially the alumimium nitride sintered compact that has the conductive metallized layer of this invention is suitable as a substrate for semi-conductors.

[0024] Furthermore it found out that the metallized layer which was excellent when this invention persons applied the paste later mentioned to the alumimium nitride Plastic solid before sintering as a result of repeating research wholeheartedly also about the point made into the 5th problem, and both were sintered to coincidence could be formed in the front face of an alumimium nitride sintered compact, and the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer of this invention was completed.

[0025] Namely, the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of having the conductive metallized layer of this invention One sort or two sorts or more which were chosen from the simple substances chosen from the group (the 1st group) which becomes an alumimium nitride sintering precursor from molybdenum, a tungsten, and a tantalum, or those compounds, One sort or two sorts or more which were chosen from the simple substances chosen from the group (the 2nd group) which consists of aluminum and rare earth elements, or those compounds, One sort or two sorts or more (however, in choosing only the hydride and/or oxide of titanium or a zirconium) which were chosen from the simple substances chosen from the group (the 3rd group) which consists of titanium, a zirconium, and a hafnium, or those compounds what exceeds 1/10 of the total amount of said 1st group by the weight ratio -- carrying out -- the paste to include is applied and it is characterized by subsequently to coincidence sintering the whole.

[0026] It is as having mentioned above about each component of the 1st group, the 2nd group, and the 3rd group. In addition, about the 1st group, it is desirable to use the simple substance in which properties, such as thermal resistance and a heat-resistant cycle property, are shown best. Moreover, about the 2nd group, it is desirable to use the nitride and/or oxide in which properties, such as wettability with alumimium nitride, are shown best. About the 3rd group, it is still more desirable to use the nitride and/or oxide in which properties, such as wettability with alumimium nitride, are shown best. Under the present circumstances, when using only the hydride and/or oxide of titanium or a zirconium, it is the same as that of \*\*\*\* to exceed 1/10 of the total amount of said 1st group by the weight ratio.

[0027] In addition, one sort chosen from the group which consists of the molybdenum, tungsten, and tantalum which are the 1st group as a paste used as a conductive metallized

layer, or two sorts or more are suitable in respect of the thermal resistance described above as it is 50 - 95% of the weight of the total amount of the 1st group thru/or the 3rd group, and a heat-resistant cycle property.

[0028] The alumimium nitride sintering precursor first applied to this invention is the alumimium nitride powder of predetermined grain size, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub> and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub>. It is the Plastic solid which mixed a binder component like the powder of sintering acid [ like ], a wax system, or a plastics system by the specified quantity ratio, and fabricated this mixture in the shape of a sheet with pressing or a doctor blade under the room temperature. The grain size of alumimium nitride powder and sintering acid powder, a mixing ratio, or moulding pressure is suitably selected by relation with the property of the alumimium nitride sintered compact made into the purpose.

[0029] Moreover, as for this alumimium nitride sintering precursor, in the manufacture approach of this invention, it is desirable that it is that from which that thermal conductivity becomes 50 or more W/m-K after sintering.

[0030] The paste of the presentation mentioned later is applied to this alumimium nitride sintering precursor. What is necessary is just to apply the well-known approaches, such as screen-stencil, brush coating, and spin roller coating, as the method of application, for example.

[0031] The paste concerning the manufacture approach of this invention consists of three groups converted into the metallized layer after sintering, and a medium which makes them distribute.

[0032] It is one sort chosen from the simple substances chosen from the group which consists of molybdenum, a tungsten, and a tantalum as the 1st group here, or those compounds, or two sorts or more.

[0033] Specifically, they are the following components. that is Molybdenum, a tungsten Or simple substance metal [ of a tantalum ]; These various oxide; These various nitride; These various carbide; These various boride; These various silicide; These various acid nitride; These various carbon nitride; These various halogenide; these various hydride; -- these various hydroxide; -- various kinds like these various nitrites, a nitrate, a sulfite, a sulfate, a borate, a carbonate, a silicate, phosphate, phosphite, a hydrochloride, a chlorate, an oxalate, and ammonium salt salt; ATORON NTa / 700 (Trade name: Nippon Soda Co., Ltd. make) etc. -- the mixture mixed suitably [ various kinds of organometallic compound; like an alkoxide and ZORUGERU and the above-mentioned component ] two or more sorts can be raised. These components may be used combining two or more sorts which could use independently and were selected suitably, respectively.

[0034] It is desirable that it is each simple substance metal of Mo, W, and Ta especially at the point of raising the conductivity of the metallized layer to form. Moreover, the melting point is high and W and especially Mo are desirable at the point that the hot stability of a metallized layer is excellent.

[0035] Next, it is one sort chosen from the simple substances chosen from the group which consists of aluminum and rare earth elements as the 2nd group, or those compounds, or two sorts or more.

[0036] As rare earth elements, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, etc. can be raised. Among these, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, and Dy are effective, and Y and especially Sm are

suitable.

[0037] Specifically, they are the following components. that is Aluminum Or each simple substance metal [ of rare earth elements ]; These various oxide; These various nitride; These various carbide; These various boride; These various silicide; These various acid nitride; These various carbon nitride; These various halogenide; These various hydride; These various hydroxide; These various nitrites, a nitrate, a sulfite, a sulfate, a borate, a carbonate, a silicate, phosphate, phosphite, a hydrochloride, a chlorate, an oxalate, various kinds of salts like ammonium salt; An alkoxide, various kinds of organometallic compound; like ZORUGERU And the mixture mixed suitably [ the above-mentioned component ] two or more sorts can be raised. These components may be used combining two or more sorts which could use independently and were selected suitably, respectively.

[0038] Moreover, it is one sort chosen from the simple substances chosen from the group which consists of titanium, a zirconium, and a hafnium as the 3rd group, or those compounds, or two sorts or more.

[0039] Specifically, they are the following components. that is Titanium, a zirconium And each simple substance metal [ of a hafnium ]; These various oxide; These various nitride; These various carbide; These various boride; These various silicide; These various acid nitride; These various carbon nitride; These various halogenide; these various hydride; -- these various hydroxide; -- various kinds like these various nitrites, a nitrate, a sulfite, a sulfate, a borate, a carbonate, a silicate, phosphate, phosphite, a hydrochloride, a chlorate, an oxalate, and ammonium salt salt; ATORON NTi (Trade name: Nippon Soda Co., Ltd. make) etc. -- the mixture mixed suitably [ various kinds of organometallic compound; like an alkoxide and ZORUGERU and the above-mentioned component ] two or more sorts can be raised. These components may be used combining two or more sorts which could use independently and were selected suitably, respectively.

[0040] The paste which makes homogeneity distribution carry out through the component of these 1st groups, the 2nd group, and the 3rd group, and is applied to this invention is prepared. As a medium to be used, TEREPINE oar, a tetralin, butyl carbitol, etc. can be raised, for example as ethyl cellulose, nitrocelluloses, and those solvents.

[0041] although changed according to the class of component which boiled the weight ratio of the component of the 1st group, the component of the 2nd group, and the component of the 3rd group, respectively, and was selected at this time -- usually -- 1st group: -- 2nd group + -- what is necessary is just the 3rd group =1:100-100:1 If it is especially 95:5-50:50, it is suitable in respect of thermal resistance and a heat-resistant cycle property.

[0042] a group / 2nd group [ of \*\* a 1st when there are too more components of the 1st group than the component of the 2nd group, and the component of the 3rd group ] + -- since the reinforcement of the formed metallized layer falls in the case of 3rd group >95/5, it is not desirable. moreover, the 1st group when too few / the 2nd group + 3rd group -- < -- to 50/50 of cases, the conductivity becomes low and is not desirable too.

[0043] Moreover, the 2nd group: If it is the 3rd group =1:10-2:1, especially in wettability with an aluminum nitride base material, it is suitable.

[0044] The variance to the medium of the component of the 1st group, the 2nd group, and the 3rd group is suitably decided by relation with the viscosity nature of the obtained paste. When the 1st group is an excessive amount, the obtained paste serves as high viscosity



and homogeneity spreading on the front face of an alumimium nitride sintering precursor becomes difficult. Moreover, when [ that ] the 1st group is underdosage conversely, the viscosity of a paste will become low too much and the applied paste will be \*-ized from the front face of an alumimium nitride sintering precursor. Usually, paste viscosity is  $1.0 \times 10^5$  to  $2.5 \times 10^5$ . What is necessary is just to distribute the 1st group so that it may become a poise.

[0045] The manufacture approach of this invention sinters to coincidence, after [ whole ] applying the above-mentioned paste to the front face of an alumimium nitride sintering precursor. Cleaning processing may be performed at temperature which it says is 50-700 degrees C in order to remove the binder component of an alumimium nitride sintering precursor, and the medium of a paste in advance of this coincidence sintering.

[0046] Although sintering is performed in a non-oxidizing atmosphere, it is desirable to carry out in nitrogen-gas-atmosphere mind. Sintering temperature and sintering time amount are set up as conditions from which the alumimium nitride sintered compact after sintering becomes beyond desired thermal conductivity of 50W/m and property, for example, k. The sintering temperature of 1600-2000 degrees C, it is 1700-1800 degrees C preferably, and, specifically, sintering time amount is 0.5 - 1.5 hours preferably for 0.2 to 5 hours.

[0047] Thus, the metallized layer from which the applied paste changed is formed in the front face of an alumimium nitride sintered compact as a conductive thin layer.

[0048]

[Function] According to the alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer of this invention, bonding strength with the alumimium nitride sintered compact which is a base material is high, and it excels in thermal resistance, and an alumimium nitride sintered compact and the resembled metallized layer are obtained also for coefficient of thermal expansion.

[0049] According to the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of furthermore having the conductive metallized layer of this invention, it is advantageous in heat economy and simplification of a production process can also be realized.

[0050]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

- as the 1st group of preparation of an example 1 (1) paste -- the powder of a molybdenum simple substance with a particle size of 0.5-1.0 micrometers -- preparing -- as the component of the 2nd group -- alumimium nitride powder with a particle size of 1.0-2.0 micrometers -- moreover, titanium nitride powder with a particle size of 1.0-2.0 micrometers was prepared as a component of the 3rd group.

[0051] and a weight ratio -- molybdenum: -- alumimium nitride: -- it mixed by titanium nitride =2:1:1 (50:25:25).

[0052] The ethyl cellulose 7 weight section is distributed to the obtained mixed powder 100 weight section, and it is viscosity  $2.0 \times 10^5$ . It considered as the paste of a poise.

(2) The roller-coating cloth of the paste which prepared yttrium oxide by (1) as formation sintering acid of a metallized layer on one side of the green sheet of the alumimium nitride contained 3% of the weight was carried out by 15 micrometers in thickness.

[0053] Subsequently, after calcinating in 700-degree C nitrogen-gas-atmosphere mind for 3

hours and performing cleaning processing, the whole was sintered at 1800 degrees C among the nitrogen air current for 2 hours.

[0054] The metallized layer was formed in the front face of the obtained alumimium nitride sintered compact sheet. It was checked according to the X diffraction that the configuration phases of this metallized layer are Mo, and AlN and TiN.

(3) The nickel-plating layer with a thickness of about 3-5 micrometers was formed by the nonelectrolytic plating method on the metallized layer obtained with the bonding strength (2) of a metallized layer and an alumimium nitride sintered compact sheet. Subsequently, after annealing a plating layer in 800-degree C homing gas, the wire size of 0.5mm, and the tensile strength of 55kg/mm, silver solder was used and the covar line of 2 was soldered here. Soldering temperature was 800 degrees C and the ambient atmosphere was a nitrogen 50Vol% mixed-gas ambient atmosphere hydrogen 50Vol%.

[0055] Then, the alumimium nitride sintered compact sheet was fixed and the desquamative state of tension and a metallized layer was observed for the covar line under the room temperature (20 degrees C).

[0056] It is 2 2kg/mm in tension strength. The soldering parts of a metallized layer and a covar line were sometimes torn off. That is, the bonding strength of an alumimium nitride sintered compact sheet and a metallized layer is 2 2kg/mm. It became clear that it was above.

- The component of an example 2 - the 15 1st group, the 2nd group, and the 3rd group was selected as shown in Table 1, respectively, and others performed preparation of various kinds of pastes, spreading on an alumimium nitride green sheet front face, and cleaning processing like the example 1, and were sintered on the conditions shown in Table 1.

[0057] The bonding strength of the metallized layer and alumimium nitride sintered compact sheet in various kinds of obtained sintered compact sheets was measured by the same approach as an example 1. The result is collectively shown in Table 1.

[0058]

[Table 1]

	メタライズ原料ペースト			粘結剤	メタライズ条件			焼結体の熱伝導率 (W/m・K)	接合強度 (kg/mm <sup>2</sup> )
	第1の群 (重量部)	第2の群 (重量部)	第3の群 (重量部)		雰囲気	温度 (℃)	時間 (hr)		
実施例 1	Mo (50)	AlN (25)	TiN (25)	エポキシ樹脂 (7)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	2
実施例 2	W (70)	CeO <sub>2</sub> (5)	TiN (25)	エポキシ樹脂 (7)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 3	W (70)	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (25)	エポキシ樹脂 (7)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 4	W (70)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (25)	エポキシ樹脂 (7)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 5	W (80)	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 6	Mo (80)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 7	Mo (80)	CeO <sub>2</sub> (5)	TiN (15)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 8	Mo (80)	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 9	Mo (80)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 10	Mo (85)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	4
実施例 11	Mo (85)	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 12	Mo (85)	AlN (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 13	Mo (80)	AlN (5)	TiN (5) TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 14	Mo (80)	Al <sub>2</sub> (SiAl) <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 15	W (10) Mo (5)	AlN (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	エポキシ樹脂 (3)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2

- Example of comparison 1 thermal conductivity was able to be burned on the front face of the alumimum nitride sintering plate which is three sheets which are 70 - 130 W/m-k in the gold, copper, and silver-palladium layer with the application of the thick-film method, respectively.

[0059] After soldering the copper pin which performed nickel plating to each of the obtained metallized layer, this pin was pulled and the bonding strength of a metallized layer and an alumimum nitride sintering plate front face was measured. any case -- about 1 -- kg/mm<sup>2</sup> it was .

- Example of comparison 2 thermal conductivity applied the paste used for the front face of the alumimum nitride sintering plate which are 70-130W/mandk in the example 3, and was able to be burned at 1700 degrees C. the place which measured bonding strength by soldering a covar pin at 700-800 degrees C to the obtained metallized layer, and pulling this pin -- 2kg/mm<sup>2</sup> it was .

[0060]

[Effect of the Invention] The alumimum nitride sintered compact which has the conductive metallized layer of this invention so that clearly from the above explanation has formed the conductive metallized layer with high bonding strength with that in \*\* alumimum nitride sintered compact front face. moreover, \*\* -- since the metallized layer contains refractory metals, such as molybdenum, a tungsten, and a tantalum, thermal resistance is excellent, and since coefficient of thermal expansion is also an alumimum nitride sintered compact and the resembled value, it also has a function as a thermal shock layer.

[0061] Since the manufacture approach of an alumimium nitride sintered compact of furthermore having the conductive metallized layer of this invention makes the paste applied to sintering \*\* alumimium nitride sintering precursor and coincidence convert into a metallized layer, it does so the effectiveness of having become advantageous in heat economy.

[0062] and from doing the above-mentioned effectiveness so, the alumimium nitride sintered compact which has the conductive metallized layer of this invention Substrate member; like an ignitor, a high frequency transformer, and a capacitor the aperture of the insulating envelope for the insulating tube for laser tubing, and power tubes, and the high frequency electromagnetic wave traveling wave tube, the aperture for a high energy beam exposure, a member like a magnetron, a tube heater, a field heater, a sheath heater, a soldering iron, the press plate of an iron, and moxa cautery -- an appliance -- an implement and the heater for electric coffee percolators -- It can apply to members, such as the head of a trouser press, a hot plate, the seat, the pan head for cooking, and a thermal transfer printer, a plug, the protecting tube of a thermocouple, a point of crucible tongs, a crucible for metal melting, and a crucible for crystal pulling, and is very useful.


---

[Translation done.]

【物件名】

特開平8-109084号公報

【添付書類】

7  182

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109084

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/88	Q			
35/581				
H 0 5 K 1/09	B	7726-4E		
			C 0 4 B 35/ 58	1 0 4 Z
			審査請求 有	発明の数2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-37555  
(62) 分割の表示 特願昭61-33824の分割  
(22) 出願日 昭和61年(1986)2月20日

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(72) 発明者 佐藤 英樹  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜金属工場内  
(72) 発明者 遠藤 光芳  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜金属工場内  
(72) 発明者 田中 俊一郎  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜金属工場内  
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、Mo、W、Taよりなる群から選ばれた1種以上、Al、希土類元素よりなる群から選ばれた1種以上、Ti、Zr、Hfよりなる群から選ばれた1種以上により構成された導電性メタライズ層を窒化アルミニウム焼結体母材の表面の少なくとも一部に有することを特徴とする導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法である。

【効果】導電性メタライズ層は、窒化アルミニウム焼結体表面との接合強度が高くまた耐熱性が優れており、かつ熱膨張率も窒化アルミニウム焼結体と近似した値であるため熱衝撃層としての機能も有する。

特開平 8-109084

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】モリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群（第1の群）から選ばれた1種または2種以上と、アルミニウムおよび希土類元素よりなる群（第2の群）から選ばれた1種または2種以上、ならびにチタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群（第3の群）から選ばれた1種または2種以上（ただしチタンまたはジルコニウムの水素化合物および／または酸化物のみを選ぶ場合には、重量比で前記第1の群の総量の10分の1を超えるものとする）により構成された導電性メタライズ層を窒化アルミニウム焼結体母材の表面の少なくとも一部に有し、かつ前記導電性メタライズ層と前記窒化アルミニウム焼結体母材とが同時に焼結されていることを特徴とする導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項2】前記第1の群から選ばれるのは単体である請求項1記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項3】前記第2の群から選ばれるのは窒化物および／または酸化物である請求項1記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項4】前記第3の群から選ばれるのは窒化物および／または酸化物である請求項1記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項5】前記第3の群から選ばれるのはチタンまたはジルコニウムである請求項1または4記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項6】前記第3の群から選ばれるのはTiNまたはTiO<sub>2</sub>である請求項1、4または5記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項7】前記第1の群は前記導電性メタライズ層の50～95重量%である請求項1または2記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項8】前記導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体が、半導体用基板である請求項1ないし7記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体。

【請求項9】窒化アルミニウム焼結前駆体に、モリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群（第1の群）から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上と、アルミニウムおよび希土類元素よりなる群（第2の群）から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上と、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群（第3の群）から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上（ただしチタンまたはジルコニウムの水素化合物および／または酸化物のみを選ぶ場合には、重量比で前記第1の群の総量の10分の1を超えるものとする）とを含むペーストを塗布し、ついで全体を同時に焼結することを特徴とする導電性メタライズ層を

有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項10】前記第1の群から選ばれるのは単体である請求項9記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項11】前記第2の群から選ばれるのは窒化物または酸化物である請求項9記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項12】前記第3の群から選ばれるのは窒化物または酸化物である請求項9記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項13】前記第3の群から選ばれるのはチタンまたはジルコニウムである請求項9または12記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項14】前記第3の群から選ばれるのはTiNまたはTiO<sub>2</sub>である請求項9、12または13記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項15】前記第1の群は前記ペースト全体の50～95重量%である請求項9または10記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項16】前記導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体が、半導体用基板である請求項9ないし15記載の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、窒化アルミニウム焼結体母材との接合強度が高い導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体とこのメタライズ層を窒化アルミニウム焼結前駆体を焼結すると同時に形成する製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウム焼結体は熱伝導性が良好で放熱性に優れ、かつ電気絶縁性を有するので、半導体用の基板材料として注目を集めている。

【0003】この窒化アルミニウム焼結体は概ね次のようにして製造される。すなわち、窒化アルミニウム粉末にイットリア（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、サマリヤ（Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、カルシア（CaO）のような焼結助剤を所定量配合し、更に必要に応じてアクリル系樹脂バインダーなどを添加して全体を十分に混合し、得られた混合体を例えば加圧成型して所定形状の窒化アルミニウム焼結前駆体（生成形体）としたのち、これを例えば窒素雰囲気中にて所定温度で焼結する。

【0004】ところで、半導体用の基板として窒化アルミニウム焼結体を用いる場合には、この窒化アルミニウ

特開平8-109084

(3)

ム焼結体の表面に導電性の薄層を形成することが必要となる。従来、この薄層は窒化アルミニウム焼結体の表面にDBC法(Direct Bond Copper法)や厚膜法を適用して形成された銅(Cu)、金(Au)、銀-パラジウム(Ag-Pd)のメタライズ層であった。

【0005】しかしながら、従来のこの基板においては次のような問題がある。

【0006】その第1は、形成された上記メタライズ層と窒化アルミニウム焼結体表面との接合強度が低く往々にして両者間に剥離現象が発生して基板の信頼性が低いということである。

【0007】第2の問題は、形成したメタライズ層に所定の半導体素子もしくはワイヤーをろう付けしたり高温はんだ付けをしたりする際に生起する問題である。すなわち、例えばろう付けの場合は水素-窒素混合ガス中において約800℃近辺の温度で行われるが、上記メタライズ層焼付け処理時の温度は通常600~1000℃程度の低温であるため、このろう付け時にメタライズ層と窒化アルミニウム焼結体表面との接合強度が著しく低下してしまい、事実上ろう付けが不可能になるということである。また高温はんだ付けの場合も同様の問題が発生する。

【0008】第3の問題は、窒化アルミニウム焼結体とメタライズ層との熱膨張率の差異に基づく問題である。すなわち、ろう付け、高温はんだ付けの場合もそうであるが、シリコンウェハーのような半導体素子をマウントさせた基板はその使用時に過熱な加熱-冷却の熱サイクルを経験する。その結果、窒化アルミニウム焼結体-メタライズ層-ろう付け層(またははんだ層)-半導体素子のそれぞれの接合面では、各層の熱膨張率の差異に基づく熱応力が発生してそれぞれを剥離させる作用が生ずる。

【0009】上記したメタライズ層の場合、窒化アルミニウム焼結体(熱膨張率は約 $4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )の熱膨張率よりもその値が約2~4倍大きく、またろう付け層(またははんだ層)と同等の値から1/2位の値であって窒化アルミニウムとの差が大きいので、熱サイクル時にメタライズ層またはろう付け層(またははんだ付け層)と窒化アルミニウムの界面に微小なクラックが発生しやすい。その結果、熱サイクルが加重されるにつれてこの微小クラックは徐々に発達し、最終的にはマウントした半導体素子の剥離を招くことがある。

【0010】このような問題は半導体素子をマウントさせた基板を実装した装置の信頼性を低下させて極めて不都合である。

【0011】第4の問題は、上記メタライズ層と窒化アルミニウム焼結体との高温下における接合強度が小さく、第2の場合と同様に高温使用時の信頼性が低いということである。

4

【0012】第5の問題は、完成された基板からその製作工程を逆視した場合、熱エネルギー使用の面で不経済であるということである。すなわち、完成基板を得るためには、窒化アルミニウム焼結前駆体を焼結し、その上でこの焼結したものをメタライズ層形成のために再び焼結するということである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記したような課題を解決し、メタライズ層と窒化アルミニウム焼結体表面との接合強度が高く剥離現象が発生せず、またろう付けやはんだ付けを行う際に不都合が発生せず、また熱サイクルにも強く信頼性の高い導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の提供を目的とし、かつ窒化アルミニウム焼結前駆体を焼結すると同時にその表面に窒化アルミニウム焼結体と熱膨張率が近似しており、耐熱性も高く、しかも接合強度が高い導電性メタライズ層を形成する製造方法の提供を目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、後述する3つの群から選ばれた成分でメタライズ層を形成すればこの目的を達成できることを見出し、本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体を完成した。

【0015】すなわち本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体は、モリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群(第1の群)から選ばれた1種または2種以上と、アルミニウムおよび希土類元素よりなる群(第2の群)から選ばれた1種または2種以上、ならびにチタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群(第3の群)から選ばれた1種または2種以上(ただしチタンおよび/またはジルコニウムの水素化物または酸化物のみを選ぶ場合には、重量比で前記第1の群の総量の10分の1を超えるものとする)により構成された導電性メタライズ層を窒化アルミニウム焼結体母材の表面の少なくとも一部に有し、かつ前記導電性メタライズ層と前記窒化アルミニウム焼結体母材とが同時に焼結されていることを特徴とする。

【0016】ここで第1の群であるモリブデン(Mo)、タングステン(W)およびタンタル(Ta)はいずれも高融点を有する金属であり、耐熱性に優れ、かつ窒化アルミニウム焼結体母材の熱膨張率とはほぼ近似した熱膨張率を有するものであり、メタライズ層の耐熱性および耐熱サイクル特性の向上に資する成分である。

【0017】なお第1の群としてはMo、Wが好ましく、特に単体が好ましい。

【0018】また第2の群であるアルミニウム(Al)および希土類元素(スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロピウム(E

特開平8-109084

(4)

5  
u)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)は、窒化アルミニウム母材とのぬれ性が良く、メタライズ層・中間層の反応を保護し、強固なメタライズ層を形成する成分である。この第2の群に属する元素のうち、好ましいものはAl、Y、Ce、Pr、Nd、Dy、Smなどであり、特に好ましいものは、Al、Y、Dy、Smなどである。

【0019】なお第2の群の各元素のうちでも窒化物、酸化物が特に好ましい。

【0020】また第3の群であるチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)はメタライズ層形成工程、すなわち加熱工程において、窒化アルミニウム母材とのぬれ性に優れているため導電性メタライズ層と窒化アルミニウム焼結体母材との密着性の向上に資する成分である。なおこの第3の群に属する元素のうち、特に好ましいものはTi、Zrなどである。これらの水素化合物および/または窒化物のみを用いる場合には、重量比で第1の群の総量の10分の1を超える量を用いる。

【0021】なお第3の群としてはTi、Zrなどが好ましいが、その中でもTiの窒化物、酸化物であるTiN、TiO<sub>2</sub>は特に好ましい。

【0022】導電性メタライズ層としては、第1の群であるモリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群から選ばれた1種または2種以上が、導電性メタライズ層全体の50~95重量%であると、上記した耐熱性および耐熱サイクル特性の点で好適である。

【0023】また本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体は、半導体用基板として特に好適である。

【0024】さらに本発明者らは第5の問題とした点についても鋭意研究を重ねた結果、焼結前の窒化アルミニウム成形体に後述するペーストを塗布し、両者を同時に焼結すると優れたメタライズ層を窒化アルミニウム焼結体の表面に形成することができることを見出し、本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法を完成した。

【0025】すなわち本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム焼結前駆体に、モリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群(第1の群)から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上と、アルミニウムおよび希土類元素よりなる群(第2の群)から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上と、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群(第3の群)から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上(ただしチタンまたはジルコニウムの水素化合物および/または

6  
酸化物のみを選ぶ場合には、重量比で前記第1の群の総量の10分の1を超えるものとする)とを含むペーストを塗布し、ついで全体を同時に焼結することを特徴とする。

【0026】第1の群、第2の群および第3の群の各成分については上述したとおりである。なお第1の群については耐熱性および耐熱サイクル特性などの特性を最もよく示す単体を用いるのが好ましい。また第2の群については窒化アルミニウムとのぬれ性などの特性を最もよく示す窒化物および/または酸化物を用いるのが好ましい。さらに第3の群については窒化アルミニウムとのぬれ性などの特性を最もよく示す窒化物および/または酸化物を用いるのが好ましい。この際、チタンまたはジルコニウムの水素化合物および/または酸化物のみを用いる場合には、重量比で前記第1の群の総量の10分の1を超えるものとするとは、上述と同様である。

【0027】なお導電性メタライズ層となるペーストとしては、第1の群であるモリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群から選ばれた1種または2種以上が、第1の群ないし第3の群の総量の50~95重量%であると、上記した耐熱性および耐熱サイクル特性の点で好適である。

【0028】まず本発明に適用される窒化アルミニウム焼結前駆体は、例えば所定粒度の窒化アルミニウム粉末と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YF<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>のような焼結助剤の粉末とワックス系またはプラスチック系のようなバインダー成分とを所定量比で混合し、この混合体を室温下において加圧成形またはドクターブレードによりシート状に成形した成形体である。窒化アルミニウム粉末、焼結助剤粉末の粒度、混合比、または成形圧などは目的とする窒化アルミニウム焼結体の特性との関係で適宜選定される。

【0029】また本発明の製造方法においては、この窒化アルミニウム焼結前駆体は焼結後にその熱伝導率が50W/m・K以上となるようなものであることが好ましい。

【0030】この窒化アルミニウム焼結前駆体に、後述する組成のペーストが塗布される。塗布方法としては、例えばスクリーン印刷、刷毛塗り、スピンローラー塗りなど周知の方法を適用すればよい。

【0031】本発明の製造方法にかかるペーストは、焼結後メタライズ層に転化する3つの群とそれらを分散せしめる媒体とで構成される。

【0032】ここで第1の群としては、モリブデン、タングステンおよびタンタルよりなる群から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上である。

【0033】具体的には次のような成分である。すなわち、モリブデン、タングステンまたはタンタルの単体金属;これらの各種酸化物;これらの各種窒化物;これら



特開平8-109084

(5)

7

の各種炭化物；これらの各種ホウ化物；これらの各種ケイ化物；これらの各種酸窒化物；これらの各種炭窒化物；これらの各種ハロゲン化物；これらの各種水素化物；これらの各種水酸化物；これらの各種亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、塩酸塩、塩素酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩のような各種の塩；アトロンNTa/700（商品名：日本曹達（株）製）などのアルコキシド、ゾルーゲルのような各種の有機金属化合物；ならびに上記した成分の2種以上を適宜に混合した混合物をあげることができる。これらの成分はそれぞれ単独で用いてもよいし、また適宜に選定した2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】形成するメタライズ層の導電性を高めるといふ点では、特にMo、W、Taの各単体金属であることが好ましい。また融点が高く、メタライズ層の高温における安定性が優れている点でW、Moが特に好ましい。

【0035】次に第2の群としては、アルミニウムおよび希土類元素よりなる群から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上である。

【0036】希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dyなどをあげることができる。このうち、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Dyが効果的であり、Y、Smは特に好適である。

【0037】具体的には次のような成分である。すなわち、アルミニウムまたは希土類元素のそれぞれの単体金属；これらの各種酸化物；これらの各種窒化物；これらの各種炭化物；これらの各種ホウ化物；これらの各種ケイ化物；これらの各種酸窒化物；これらの各種炭窒化物；これらの各種ハロゲン化物；これらの各種水素化物；これらの各種水酸化物；これらの各種亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、塩酸塩、塩素酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩のような各種の塩；アルコキシド、ゾルーゲルのような各種の有機金属化合物；ならびに上記した成分の2種以上を適宜に混合した混合物をあげることができる。これらの成分はそれぞれ単独で用いてもよいし、また適宜に選定した2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】また第3の群としては、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムよりなる群から選ばれた単体またはそれらの化合物から選ばれた1種または2種以上である。

【0039】具体的には次のような成分である。すなわち、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムのそれぞれの単体金属；これらの各種酸化物；これらの各種窒化物；これらの各種炭化物；これらの各種ホウ化物；これらの各種ケイ化物；これらの各種酸窒化物；これらの各種炭窒化物；これらの各種ハロゲン化物；これらの各種

8

水素化物；これらの各種水酸化物；これらの各種亜硝酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、塩酸塩、塩素酸塩、シュウ酸塩、アンモニウム塩のような各種の塩；アトロンNTi（商品名：日本曹達（株）製）などのアルコキシド、ゾルーゲルのような各種の有機金属化合物；ならびに上記した成分の2種以上を適宜に混合した混合物をあげることができる。これらの成分はそれぞれ単独で用いてもよいし、また適宜に選定した2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0040】これら第1の群、第2の群および第3の群の成分を媒体に均一分散させて本発明にかかるペーストを調製する。用いる媒体としては、例えばエチルセルロース、ニトロセルロースとそれらの溶剤としてテレビネオール、テトラリン、ブチルカルビトールなどをあげることができる。

【0041】このとき第1の群の成分と第2の群の成分および第3の群の成分の重量比は、それぞれに選定された成分の種類によって変動するが、通常、第1の群：第2の群+第3の群=1：100～100：1であればよい。特に95：5～50：50であれば耐熱性および耐熱サイクル特性の点で好適である。

【0042】第1の群の成分が第2の群の成分および第3の群の成分よりもあまりに多すぎる場合、すなわち第1の群/第2の群+第3の群>95/5の場合には形成されたメタライズ層の強度が低下するため好ましくない。また少なすぎる場合、すなわち第1の群/第2の群+第3の群<50/50の場合にはその導電性が低くなり、やはり好ましくない。

【0043】また第2の群：第3の群=1：10～2：1であれば、窒化アルミニウム母材とのめれ性において特に好適である。

【0044】第1の群、第2の群および第3の群の成分の媒体への分散量は、得られたペーストの粘性との関係で適宜決められる。第1の群が過剰である場合は、得られたペーストが高粘度となり窒化アルミニウム焼結前駆体の表面への均一塗布が困難となる。また、その逆に第1の群が過少である場合は、ペーストの粘度が低くなり過ぎ、塗布したペーストは窒化アルミニウム焼結前駆体の表面から流化してしまう。通常、ペースト粘度が $1.0 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$  ポイズとなるように第1の群を分散させればよい。

【0045】本発明の製造方法は、上記したペーストを窒化アルミニウム焼結前駆体の表面に塗布したのち全体を同時に焼結する。この同時焼結に先立ち、窒化アルミニウム焼結前駆体のバインダ成分およびペーストの媒体を除去するために、例えば50～700℃というような温度で脱脂処理を施してもよい。

【0046】焼結は非酸化性雰囲気で行うが、窒素雰囲気で行うのが好ましい。焼結温度、焼結時間は、焼

50

特開平 8-109084

(6)

9

結後の窒化アルミニウム焼結体が所望の特性、例えば熱伝導率  $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  以上となるような条件として設定される。具体的には、焼結温度  $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$  であり、焼結時間は  $0.2 \sim 5$  時間、好ましくは  $0.5 \sim 1.5$  時間である。

【0047】このようにして、窒化アルミニウム焼結体の表面には塗布されたペーストが変化したメタライズ層が導電性の薄層として形成される。

【0048】

【作用】本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体によれば、母材である窒化アルミニウム焼結体との接合強度が高く、かつ耐熱性に優れ、熱膨張率も窒化アルミニウム焼結体と近似したメタライズ層が得られる。

【0049】さらに本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法によれば、熱経済的に有利であり、製造工程の簡素化も実現できる。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

・実施例 1

(1) ペーストの調製

第 1 の群として粒径  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$  のモリブデン単体の粉末を用意し、第 2 の群の成分として粒径  $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の窒化アルミニウム粉末を、また第 3 の群の成分として粒径  $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$  の窒化チタン粉末を用意した。

【0051】そして重量比でモリブデン：窒化アルミニウム：窒化チタン =  $2 : 1 : 1$  ( $50 : 25 : 25$ ) で混合した。

【0052】得られた混合粉  $100$  重量部に対してエチルセルロース  $7$  重量部を分散させて粘度  $2.0 \times 10^5$  ポイズのペーストとした。

(2) メタライズ層の形成

焼結助剤として酸化イットリウムを  $3$  重量% 含有する窒化アルミニウムのグリーンシートの片面に、(1) で調製したペーストを厚さ  $15 \mu\text{m}$  でローラー塗布した。

10

【0053】ついて  $700^\circ\text{C}$  の窒素雰囲気中で  $3$  時間焼成して脱脂処理を施したのち、全体を窒素気流中、 $1800^\circ\text{C}$  で  $2$  時間焼結した。

【0054】得られた窒化アルミニウム焼結体シートの表面には、メタライズ層が形成されていた。このメタライズ層の構成相は  $\text{Mo}$  と  $\text{AlN}$  と  $\text{TiN}$  であることが X 線回折によって確認された。

(3) メタライズ層と窒化アルミニウム焼結体シートとの接合強度

10 (2) で得られたメタライズ層の上に無電解めっき法によって厚み約  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  のニッケルめっき層を形成した。ついで、 $800^\circ\text{C}$  のホーミングガス中でめっき層をアニールしたのち、ここに線径  $0.5 \text{ mm}$ 、引張り強度  $55 \text{ kg/mm}^2$  のコパール線を銀ろうを用いてろう付けした。ろう付け温度は  $800^\circ\text{C}$ 、雰囲気は水素  $50 \text{ Vol}\%$ 、窒素  $50 \text{ Vol}\%$  の混合ガス雰囲気であった。

【0055】その後、窒化アルミニウム焼結体シートを固定し室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下でコパール線を引張り、メタライズ層の剥離状態を観察した。

20 【0056】引張り強さ  $2 \text{ kg/mm}^2$  のときにメタライズ層とコパール線のろう付け部分が引きちぎられた。すなわち、窒化アルミニウム焼結体シートとメタライズ層との接合強度は  $2 \text{ kg/mm}^2$  以上であることが判明した。

・実施例 2 ~ 15

第 1 の群、第 2 の群および第 3 の群の成分をそれぞれ表 1 に示したように選定し、他は実施例 1 と同様に各種のペーストの調製、窒化アルミニウムグリーンシート表面への塗布、脱脂処理を行い、表 1 に示した条件で焼結した。

30 【0057】得られた各種の焼結体シートにおけるメタライズ層と窒化アルミニウム焼結体シートとの接合強度を実施例 1 と同様の方法で測定した。その結果をまとめて表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

特開平8-109084

11

(7)

12

	メタライズ層形成ペースト			焼結所	メタライズ条件			焼結体の熱伝導率 (W/m <sup>2</sup> ・K)	接合強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
	第1の成分 (重量部)	第2の成分 (重量部)	第3の成分 (重量部)		雰囲気	温度 (℃)	時間 (分)		
実施例 1	Mo (50)	AlN (25)	TiN (25)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	2
実施例 2	W (70)	CaO <sub>2</sub> (5)	TiN (25)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 3	W (70)	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (25)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 4	W (70)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (25)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1800	2	70~130	3
実施例 5	W (80)	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 6	Mo (80)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 7	Mo (80)	CaO <sub>2</sub> (5)	TiN (15)	SPH100-2 (II)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 8	Mo (80)	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	SPH100-2 (II)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 9	Mo (80)	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiN (15)	SPH100-2 (II)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2
実施例 10	Mo (85)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	4
実施例 11	Mo (85)	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-2 (II)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 12	Mo (85)	AlN (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 13	Mo (80)	AlN (5)	TiN(5)TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 14	Mo (80)	NiS(5)Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-1 (I)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	3
実施例 15	W(10)Mo(6)	AlN (5)	TiO <sub>2</sub> (10)	SPH100-2 (II)	N <sub>2</sub>	1700	1	70~200	2

## ・比較例1

熱伝導率が70~130W/m<sup>2</sup>・Kである3枚の窒化アルミニウム焼結板の表面に厚膜法を適用してそれぞれ金、銅、銀-パラジウム層を焼き付けた。

【0059】得られたメタライズ層のそれぞれにニッケルメッキを施した銅ピンをはんだ付けしたのち、このピンを引っ張ってメタライズ層と窒化アルミニウム焼結板表面との接合強度を測定した。いずれの場合にも、約1kg/mm<sup>2</sup>であった。

## ・比較例2

熱伝導率が70~130W/m<sup>2</sup>・Kである窒化アルミニウム焼結板の表面に実施例3で用いたペーストを塗布し1700℃で焼き付けた。得られたメタライズ層に700~800℃でコバルピンをろう付けし、このピンを引っ張ることによって接合強度を測定したところ、2kg/mm<sup>2</sup>であった。

## 【0060】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体は、①窒化アルミニウム焼結体表面にそれとの接合強度が高い導電性メタライズ層が形成できた。また②そのメタライズ層はモリブデン、タングステンおよびタンタル

などの高融点金属を含有しているために耐熱性が優れており、かつ熱膨張率も窒化アルミニウム焼結体と近似した値であるため熱衝撃層としての機能も有するものである。

【0061】さらに本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、①窒化アルミニウム焼結前駆体を焼結すると同時に塗布したペーストをメタライズ層に転化させるので、熱経済的に有利となった、などの効果を奏するものである。

【0062】そして本発明の導電性メタライズ層を有する窒化アルミニウム焼結体は上記した効果を奏することから、イグナイター、高周波トランス、コンデンサーのような基板部材；レーザー管用絶縁管、電力管用絶縁外圍器、高周波電磁波進行波管の窓、高エネルギービーム照射用窓、マグネトロンのような部材、チューブヒーター、面ヒーター、シースヒーター、はんだごて、アイロンのプレス板、灸用器具、コーヒーマーカー用のヒーター、スポンプレッサー、ホットプレート、便座、調理用なべ、熱転写プリンターのヘッド、プラグ、熱電対の保護管、るつばさみの先端部、金属溶融用るつば、単結晶引上げ用るつばなどの部材に適用することができ、大変有用である。

【物件名】

提出の理由

【書類名】 刊行物等提出書  
【提出日】 平成16年10月28日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2002-168666  
【出願公開番号】 特開2003-100142  
【提出者】  
【識別番号】  
【住所又は居所】 省略  
【氏名又は名称】 省略  
【代表者】

-【代理人】

-【識別番号】

-【弁理士】

-【氏名又は名称】 省略

【提出する刊行物等】 特開平7-153820号公報

-【提出する刊行物等】 特開平9-172057号公報

-【提出する刊行物等】 特開平8-109084号公報

【提出の理由】

- (1) 本件発明は、平成9年7月19日に出願された特願2000-106880の分割出願であって、平成15年4月4日付けで公開されたものであり、この発明の要旨は、特許請求の範囲に記載された通りであると認められる。
- (2) ところが、上記本件発明は、特開平7-153820号公報に記載された技術と同一でありますので、特許法第29条第1項第3号の規定に該当し、同法第49条の規定により拒絶されなければならないものと思料いたします。
- (3) また、仮に同一でないとしても、特許出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が、特開平7-153820号公報に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものでありますから、特許法第29条第2項の規定に該当し、同法第49条の規定により拒絶されなければならないものと思料いたします。
- (4) 上記(1)～(3)に記載した内容を明確にするため、本件特許出願と提出資料との比較表を別表に示します。



20402050182



未 照 合

【添付書類】

3  82

本件発明と資料の対比表

対比表

請求項	本件発明	特開平 7-153820 号公報
1	(A) 金属および金属酸化物を含有することを特徴とするセラミックヒーター用導電ペースト。	・第(3)頁左欄第17行～右欄第13行、第(4)頁左欄第10行～第20行 A. 導電回路は、W、Mo、～などの導電性金属で形成され、金属ペースト中に窒化アルミニウムや助剤成分を添加して回路と窒化アルミニウム焼結体との密着性を高めることが効果的である。助剤成分は、 $Y_2O_3$ である。 つまり、金属および金属酸化物を含有する導電ペーストが開示されている。
2	(B) 金、銀、白金、パラジウム、鉛、タングステンおよびニッケルのうちから選ばれるいずれか少なくとも1種以上からなる粒子と、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化イットリウムのうちから選ばれるいずれか1種以上からなるものと、からなることを特徴とするセラミックヒーター用導電ペースト。	特開平 7-153820 号公報 ・第(3)頁左欄第17行～右欄第13行、第(4)頁左欄第10行～第20行 B. 導電回路は、W、Mo、～などの導電性金属で形成され、金属ペースト中に窒化アルミニウムや助剤成分を添加して回路と窒化アルミニウム焼結体との密着性を高めることが効果的である。助剤成分は、 $Y_2O_3$ である。
3	(C) 窒化物セラミックまたは炭化物セラミックからなるセラミック基板の表面に、金属および金属酸化物を含有する発熱体が形成されてなるセラミックヒーターであって、前記セラミック基板の表面には酸化膜が形成されてなることを特徴とするセラミックヒーター。	・第(3)頁左欄第4行～右欄第28行 C. 窒化アルミニウムを主成分とする基体の表面に、金属ペーストを所定のパターンに印刷した後、焼き付けることにより形成する。この時、金属ペースト中に導電性金属とともに窒化アルミニウムや助剤成分を微量添加して回路と窒化アルミニウム焼結体との密着性を高めることが効果的である。そして、導電回路を形成した表面に窒化アルミニウム薄膜を形成する。

4	(D) 前記窒化物セラミックまたは炭化物セラミックからなるセラミック基板には焼結助剤を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のセラミックヒーター。	・第 (3) 頁左欄第 4 行～第 24 行 D. 基体は、窒化アルミニウムを主成分とし、他に Y、Er、Yb などの周期律表第 3 a 族元素の化合物を含む。
5	(E) 焼結助剤を含有する窒化物セラミックまたは炭化物セラミックからなるセラミック基板上に金属及び金属酸化物を含有する発熱体が形成されてなることを特徴とするセラミックヒーター。	・第 (3) 頁左欄第 4 行～右欄第 13 行 E. 焼結助剤を含む窒化アルミニウム焼結体の表面に導電性金属とともに助剤成分を添加した金属ペーストを印刷、焼き付けて形成する。